

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-263822

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 18/40

C 0 8 G 18/40

18/48

18/48

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-171007

(71) 出願人 000002820

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月18日

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(31) 優先権主張番号 特願平10-16414

(71) 出願人 000238256

浮間合成株式会社

(32) 優先日 平10(1998) 1月13日

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 花田 和行

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

大日精化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 親水性ポリウレタン系樹脂及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 各種素材に対する接着性に優れ、且つ吸水性、防曇性、透明性、可撓性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性に優れた親水性ポリウレタン系樹脂を提供すること。

【解決手段】 有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール又はポリアミン、少なくとも1個以上の活性水素基と1個以上の第3級アミノ基を同一分子内に有する化合物、少なくとも1個以上の反応性基と1個以上の加水分解性シリル基を同一分子内に有する化合物及び必要に応じて鎖延長剤を反応することによって得られ、第3級アミノ基を0.1~50eq/g含有し、且つ加水分解性シリル基を0.001~10eq/g含有する重量平均分子量が5000~500000であることを特徴とする親水性ポリウレタン系樹脂及びその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール又はポリアミン、少なくとも 1 個以上の活性水素基と 1 個以上の第 3 級アミノ基を同一分子内に有する化合物、少なくとも 1 個以上の反応性基と 1 個以上の加水分解性シリル基を同一分子内に有する化合物及び必要に応じて鎖延長剤を反応することによって得られ、第 3 級アミノ基を 0.1～50 eq/g 含有し、且つ加水分解性シリル基を 0.001～10 eq/g 含有する重量平均分子量が 5,000～500,000 であることを特徴とする親水性ポリウレタン系樹脂。

【請求項 2】 前記高分子量親水性ポリオール又はポリアミンが、エチレンオキサイドセグメントからなり、親水性ポリウレタン系樹脂中で同セグメントの占める割合が 30～80 重量%となる量である請求項 1 に記載の親水性ポリウレタン系樹脂。

【請求項 3】 有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール又はポリアミン、少なくとも 1 個以上の活性水素基と 1 個以上の第 3 級アミノ基を同一分子内に有する化合物、少なくとも 1 個以上の反応性基と 1 個以上の加水分解性シリル基を同一分子内に有する化合物及び必要に応じて鎖延長剤を、得られるポリウレタン系樹脂中の第 3 級アミノ基が 0.1～50 eq/g になり、且つ加水分解性シリル基を 0.001～10 eq/g 含有する重量平均分子量が 5,000～500,000 になる割合で反応させることを特徴とする親水性ポリウレタン系樹脂の製造方法。

【請求項 4】 前記高分子量親水性ポリオール又はポリアミンが、エチレンオキサイドセグメントからなり、親水性ポリウレタン系樹脂中で同セグメントの占める割合が 30～80 重量%となる量で反応させる請求項 3 に記載の親水性ポリウレタン系樹脂の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 に記載の親水性ポリウレタン系樹脂中のシリル基を水を用いて架橋させることを特徴とする親水性ポリウレタン系樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、親水性ポリウレタン系樹脂及びその製造方法に関し、更に詳しくは各種素材に対する接着性に優れ、且つ吸水性、防曇性、透明性、可撓性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性に優れた親水性ポリウレタン系樹脂に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリウレタン系樹脂は、耐磨耗性、接着性、可撓性、耐薬品性等に優れ、且つ各種加工法への適性にも優れるため、各種コーティング剤、塗料、インキ等のバインダー、及びフィルム、シートその他成形体として広く使用されており、各々の用途に適したポリウレタン系樹脂が提案されている。このポリウレタン系樹脂

とは、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタン-ポリウレア樹脂を総称するものである。これらのポリウレタン系樹脂は基本的には高分子量ポリオール成分、有機ポリイソシアネート成分、更に必要に応じて鎖延長剤成分を反応させて得られるものであり、これら各成分の種類、組み合わせ等によって種々の物性のポリウレタン系樹脂が提供されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ポリウレタン系樹脂の用途については、例えば、農業用樹脂シートの防曇性塗料や内装用樹脂製壁紙用の表面処理剤、繊維コーティング剤、インクジェット用受像シート用コーティング剤等の如く、親水性や耐ブロッキング性も同時に要求されるのが普通である。このうち、高分子量親水性ポリオール成分としてエチレンオキサイドの開環重合から得られるポリエチレングリコールを使用した場合は、高強度で高弾性、且つ親水性に優れたポリウレタン系樹脂が得られるものの、耐水性が悪く水分により膨潤、白化及び強度低下が起り、各種塗料、印刷インキのバインダー、成形体、フィルム、シート等には適さないという問題があった。

【0004】 従って本発明の目的は、各種素材に対する接着性に優れ、且つ吸水性、防曇性、透明性、可撓性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性に優れた親水性ポリウレタン系樹脂を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール又はポリアミン、少なくとも 1 個以上の活性水素基と 1 個以上の第 3 級アミノ基を同一分子内に有する化合物、少なくとも 1 個以上の反応性基と 1 個以上の加水分解性シリル基を同一分子内に有する化合物及び必要に応じて鎖延長剤を反応することによって得られ、第 3 級アミノ基を 0.1～50 eq/g 含有し、且つ加水分解性シリル基を 0.001～10 eq/g 含有する重量平均分子量が 5,000～500,000 であることを特徴とする親水性ポリウレタン系樹脂及びその製造方法である。

【0006】 ポリウレタン系樹脂に、第 3 級アミノ基と加水分解性シリル基を導入し、該加水分解性シリル基を水分により架橋させることにより、各種素材に対する接着性に優れ、且つ吸水性、防曇性、透明性、可撓性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性に優れた親水性ポリウレタン系樹脂が提供される。

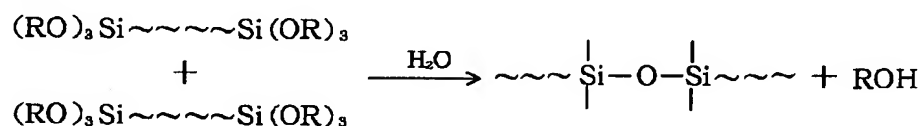
【0007】 印刷インキやインクジェットインキの染・顔料分子はその分子中に陰イオン性のカルボキシル基やスルホン酸基を有しており、親水性ポリウレタン系樹脂中に第 3 級アミノ基を導入することにより得られた樹脂と上記の染・顔料とが混合若しくは接触すると、染・

3

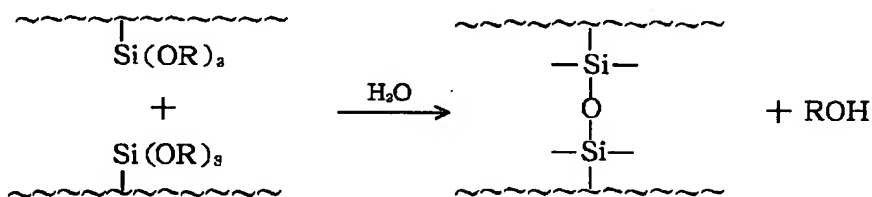
顔料と樹脂中の第3級アミノ基との間にイオン結合が形成され、染・顔料の定着性及び耐水性が向上するとともに、第3級アミノ基の導入によりポリウレタン系樹脂の分子間力が増大し、耐水性が向上するものと考えられる。

【0008】しかし、水分存在下では解離し易い上記の如きイオン結合性を考えると、この耐水性の向上の理由は定かではないが、本発明の樹脂は親水性であるが、その分子内には疎水性部分も有しており、樹脂中の親水性部分及び第3級アミノ基と染・顔料との間にイオン結合 \* 10

式(1)



式(2)



(式中Rは低級アルキル基を表す)

【0010】この樹脂の架橋には水分を添加してもよいが、本発明の樹脂が親水性であるために、空気中の水分を架橋に利用してもよい。シラノール縮合を促進させるためには、樹脂中に触媒を添加しておくことが好ましい。かかる触媒としては、一般に錫系のカルボン酸塩や酸性触媒及び塩基性触媒が好ましく、その使用量は樹脂の0.0001～10重量%の範囲が適当である。

【0011】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明の親水性ポリウレタン系樹脂は、有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール又はポリアミン及び必要に応じて鎖延長剤を反応させて親水性ポリウレタン系樹脂を製造するに際し、少なくとも1個以上の活性水素基と1個以上の第3級アミノ基を同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個以上の反応性基と1個以上の加水分解性シリル基を同一分子内に有する化合物を共重合することにより得られる。

【0012】先ず、本発明において、親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び／又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入する方法としては、反応性基及び加水分解性基を有するシランカップリング剤、或いは該シランカップリング剤と有機ポリイソシアネートとの反応生成物を、親水性樹脂の合成原料の一部として用いる方法、

4

\*が形成された後、疎水性部分がイオン結合部分の回りを取り囲むようになるため、耐水性が向上するものと思われる。

【0009】次に親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び／又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入し、下記式(1)及び又は(2)のように、水分で架橋させることにより、耐水性を向上させ、且つ架橋による表面強度の向上により、耐ブロッキング性をも向上させる。

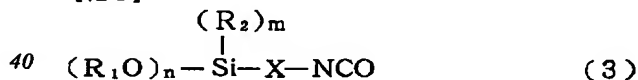
【化1】

親水性樹脂の分子鎖末端及び／又は分子側鎖にある反応性基と反応させる方法等が挙げられる。該シランカップリング剤の加水分解性シリル基における代表的な加水分解性基の例は、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基であるが、これら以外の加水分解性基も使用できることは勿論である。

【0013】本発明で使用する上記反応性基及び加水分解性基を有するシランカップリング剤としては、例えば、次の如き化合物が挙げられる。

(1) 下記一般式(3)で表される少なくとも1個の遊離イソシアネート基を有するシランカップリング剤。

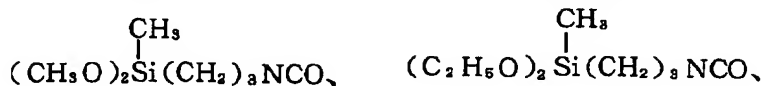
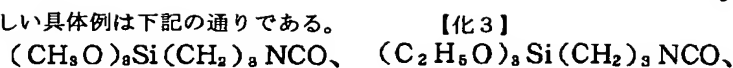
【化2】



(式中、R<sub>1</sub>は低級アルキル基、R<sub>2</sub>は低級アルキル基又は低級アルコキシ基である。Xは2価の有機基であり、好ましいものはC<sub>6</sub>～C<sub>60</sub>のアルキレン基、芳香族又は脂肪族基であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びXのうちの2個の基は-N-、-O-、-CO-、-COO-、-NHCO-、-S-、-SO-又は-SO<sub>2</sub>-等の連結基で連結されていてもよい。m=0～2の整数、n=3-m、m+n=3である)

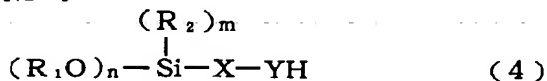
【0014】上記遊離イソシアネート基を有するシラン

カップリング剤の好ましい具体例は下記の通りである。

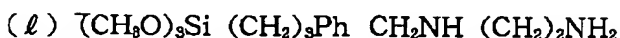
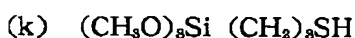
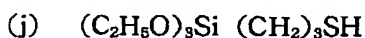
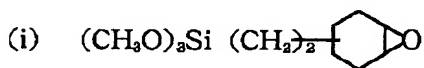
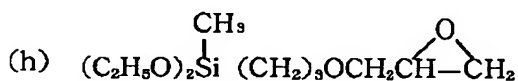
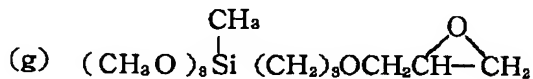
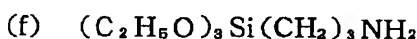
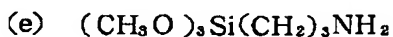
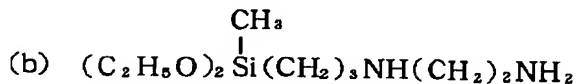
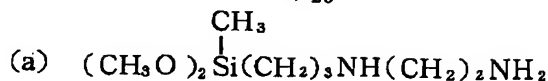


【0015】(2) 反応性基を有するシランカップリング剤と有機ポリイソシアネートとの反応生成物であり、該生成物が分子中に少なくとも1個の遊離イソシアネート基を有するもの。この際に用いられる反応性基を有するシランカップリング剤としては、下記一般式(4)のものが挙げられる。

【化4】



\* 20



\* (式中、Yは-NH-、-NR<sub>3</sub>-、-O-、又は-S-であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、X、m及びnは前記定義の通りである。R<sub>3</sub>は低級アルキル基である。)

【0016】上記の反応性基を有するシランカップリング剤の好ましい具体例は下記の通りである。

【化5】

【0017】以上の如きシランカップリング剤は、本発明において使用する好ましいシランカップリング剤の例

示であって、本発明はこれらの例示カップリング剤の使用に限定されるものではない。従って、上述の例示の化

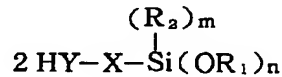
7

合物のみならず、その他公知の現在市販されており、市場から容易に入手し得るシランカップリング剤はいずれも本発明において使用できる。

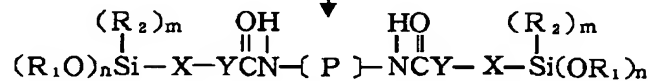
【0018】上記のシランカップリング剤を用いて親水\*



+



↓



(式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、X、Y、m及びnは前記と同じであり、[P]は重合体1分子当たり少なくとも2つのウレタン結合及び／又はウレア結合を含有する親水性ポリウレタン、親水性ポリウレア又は親水性ポリウレタン-ポ※

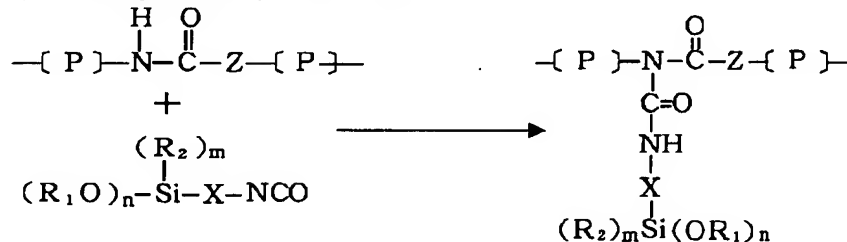
\*性樹脂の分子末端及び／又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入する方法の一例は、例えば、次の如く図示される。

【化6】(1) 分子末端への導入

※リウレアを表す。)

【0019】

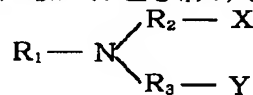
【化7】(2) 分子側鎖への導入



(式中、Zは、-O-、-S-、-NR<sub>3</sub>-又は-NH-であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、[P]、m及びnは前記と同じである。)

【0020】上記以外の方法によっても、親水性樹脂の分子末端及び／又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入することができ、導入方法が上記の例に限定されるものではないことは勿論である。

【0021】又、本発明において親水性ポリウレタン系樹脂を構成する分子鎖中に第3級アミノ基を導入する★



★めに使用する化合物は、分子中に1個又は2個以上の反応性基、例えば、アミノ基、エポキシ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、アルコキシ基、酸ハライド基、カルボキシエステル基、酸無水物基等を有し、且つ分子鎖中に第3級アミノ基を有する化合物である。

【0022】反応性基を有する第3級アミノ基含有化合物の好ましい例としては、例えば、下記の如き化合物が挙げられる。

【化8】一般式(5)で表される化合物。

(5)

【0023】(ここで、R<sub>1</sub>は炭素数20以下のアルキル基、脂環族基、芳香族基(ハロゲン、アルキル基で置換されていてもよい)であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は-O-、-CO-、-COO-、-NHCO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-等で連結されていてもよい低級アルキレン基であり、X及びYは-OH、-COOH、-N

40 ☆H<sub>2</sub>、-NHR<sub>1</sub>、-SH等の反応性基であり、X及びYは同一か異なってもよい。又、これらの基に誘導できるエポキシ基、アルコキシ基、酸ハライド基、酸無水物基、又はカルボキシエステル基でもよい。)

【0024】

【化9】一般式(6)で表される化合物。

(6)

(ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は前記と同意義を有する

50 が、但し二つのR<sub>1</sub>同士は環状構造を形成するものであ

9

ってもよい。R<sub>4</sub>は—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—(n=0~20)であり、R<sub>2</sub>又はR<sub>3</sub>は前記と同意義を有し、Zは炭素原子又は窒素原子を表す。)

【0025】

【化10】一般式(7)で表される化合物。

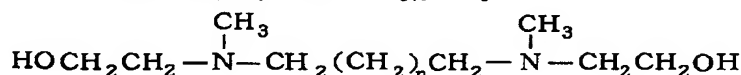


(ここで、X及びYと前記と同意義を有し、Wは窒素含有複素環、窒素と酸素含有複素環、又は窒素と硫黄含有複素環を表す。)

【0026】一般式(5)、(6)又は(7)で表される化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。

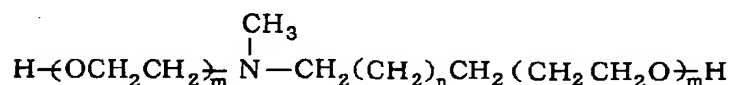
N, N-ジヒドロキシエチル-メチルアミン、N, N-ジヒドロキシエチル-エチルアミン、N, N-ジヒドロキシエチル-イソプロピルアミン、N, N-ジヒドロキシエチル-n-ブチルアミン、N, N-ジヒドロキシエチル-t-ブチルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、N, N-ジヒドロキシエチルアニリン、N, N-ジヒドロキシエチル-m-トルイジン、N, N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、N, N-ジヒドロキシエチル-m-クロロアニリン、N, N-ジヒドロキシエチルベンジルアミン、N, N-ジメチル-N', N'-ジヒドロキシエチル1, 3-ジアミノプロパン、N, N\*

(b)



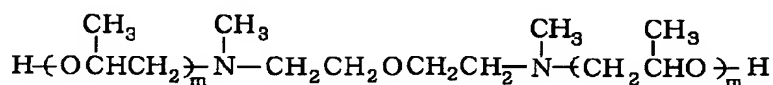
【化13】

(c)



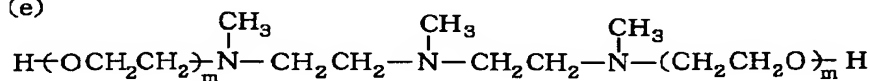
【0029】

(d)



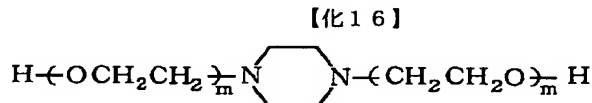
【化15】

(e)



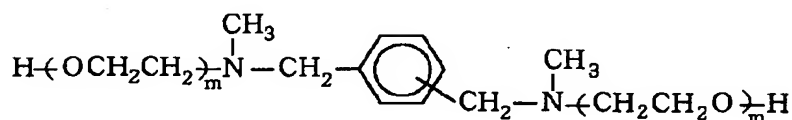
【0030】

(f)



【化17】

(g)



(上記式中のnは1~60の整数を、mは1~6の整数 50 を表す。)又、分子鎖末端及び/又は分子側鎖に加水分

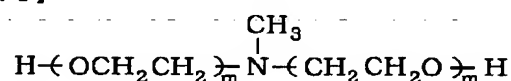
10

\*-ジエチル-N', N'-ジヒドロキシエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N-ヒドロキシエチル-ピペラジン、N, N'-ジヒドロキシエチル-ピペラジン、N-ヒドロキシエトキシエチル-ピペラジン、1, 4-ビスアミノプロピル-ピペラジン、N-アミノプロピル-ピペラジン、ジピコリン酸、2, 3-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノ-4-メチルピリジン、2, 6-ジヒドロキシピリジン、2, 6-ピリジン-ジメタノール、2-(4-ピリジル)-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2, 6-ジアミノトリアジン、2, 5-ジアミノトリアゾール、2, 5-ジアミノオキサゾール等がある。

【0027】又、これら第3級アミノ化合物のエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物等も本発明に使用できる。その付加物としては、例えば、

【化11】

(a)



【0028】

【化12】

【化14】

【化16】

解性シリル基を有し、且つ分子鎖中に第3級アミノ基を有する親水性ポリウレタン樹脂、親水性ポリウレタン樹脂、親水性ポリウレタン樹脂は、従来の公知の方法に準じて得ることができる。

【0031】有機ポリイソシアネートとしては、従来公知のいずれのものも使用できるが、例えば、好ましいものとして、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水素添加MDI、イソホロンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等があり、或いはこれらの有機ポリイソシアネートと低分子量のポリオールやポリアミンを末端イソシアネートとなる様に反応させて得られるポリウレタンプレポリマー等も当然使用することができる。

【0032】本発明で使用する高分子量親水性ポリオール又はポリアミンは分子量が400乃至8,000の範囲のものである。末端が水酸基で親水性を有するポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリテトラメチレングリコール共重合ポリオール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール共重合ポリオール、ポリエチレングリコールアジペート、ポリエチレングリコールサクシネート、ポリエチレングリコール/ポリε-ラクトン共重合ポリオール、ポリエチレングリコール/ポリε-パレロラクトン共重合ポリオールが挙げられる。

【0033】又、末端がアミノ基で親水性を有するポリエチレンオキシド誘導体としては、例えば、ポリエチレンオキシドジアミン、ポリエチレンオキシドプロピレンオキシドジアミン、ポリエチレンオキシドトリアミン、ポリエチレンオキシドプロピレンオキシドトリアミンが挙げられる。その他、カルボキシル基やビニル基を有したエチレンオキシド付加物等が挙げられる。但し、ポリウレタン系樹脂の製造に際しては、得られる樹脂に他の性能を付与するため、上記の如き親水性鎖を有しない他のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸等を共重合することも可能である。

【0034】上記の如き材料から得られる分子鎖中に第3級アミノ基と加水分解性シリル基親水性ポリウレタン系樹脂の好ましい分子量は、数千乃至80万のものであり、最も好ましいものは重量平均分子量が5,000~500,000のものである。本発明の樹脂は、無溶剤で調製してもよいし、水溶液や溶剤中で調製したものでよい。

【0035】本発明の親水性ポリウレタン系樹脂中の加水分解性シリル基は、側鎖(ペンダント)及び主鎖中のいずれか一方、又は両方に含有されていてもよく、樹脂中の含有量は原料である加水分解性シリル基を有する化

合物として全体の1~40重量%の範囲が好ましい。

又、加水分解性シリル基の数は0.001~10.0当量/g、好ましくは0.01~1.0当量/g、即ち、親水性樹脂の重量平均分子量1,000当たり約0.001~10個、好ましくは0.01~1.0個の割合であることが好ましい。

【0036】加水分解性シリル基の含有量が上記範囲未満では、形成されるインク受容層は本発明の所期の目的である耐ブロッキング性、耐水性、耐湿性といった特性の発現が不十分となり、一方、上記範囲を超えると親水性樹脂中の親水性部分が減少し、又、該樹脂の架橋構造により耐水性が強くなり、吸水性能や防曇性に劣るようになるので好ましくない。

【0037】又、第3級アミノ基は、側鎖(ペンダント)及び主鎖中のいずれか一方、又は両方に含有されていてもよく、樹脂中における含有量は、原料である第3級アミノ化合物として全体の1~60重量%の範囲が好ましい。又、第3級アミノ基の数は0.1~50当量/g、好ましくは0.5~10.0当量/g、即ち、親水性樹脂の重量平均分子量1,000当たり約1~50個、好ましくは5~20個の割合であることが好ましい。第3級アミノ基の数が上記範囲未満であると、本発明の所期の目的である耐水性、耐ブロッキング性、耐湿性といった特性の発現が不十分となり、一方、上記範囲を超えると樹脂中の親水性部分の減少による疎水性が強くなり、吸水性能や防曇性に劣るようになるので好ましくない。

【0038】以上の如き本発明で得られる親水性ポリウレタン系樹脂は、各種素材に対する接着性に優れ、且つ吸水性、防曇性、透明性、可撓性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性に優れ、インクジェット受像シートの受像層用コーティング剤として、各種フィルム等の防曇性の塗料として、内装用樹脂製壁紙の結露防止用表面処理剤として、吸水性の衣料用コーティング剤として、更には合成皮革用材料、合成紙の水性インク筆記用処理剤等として非常に有用である。

【0039】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1 (分子側鎖型加水分解性シリル基-第3級アミノ基含有ポリウレタン樹脂の製造例)

反応容器中でポリエチレングリコール(分子量2,040)150部、1, 3-ブチレングリコール7部、N-メチルジエタノールアミン15部を、トルエン135部と100部のメチルエチルケトンとの混合溶剤中に溶解し、70℃でよく攪拌しながらジフェニルメタンジイソシアネート69部を添加する。

【0040】添加終了後、更にメチルエチルケトン100部を加え、80℃で6時間反応させる。得られた樹脂

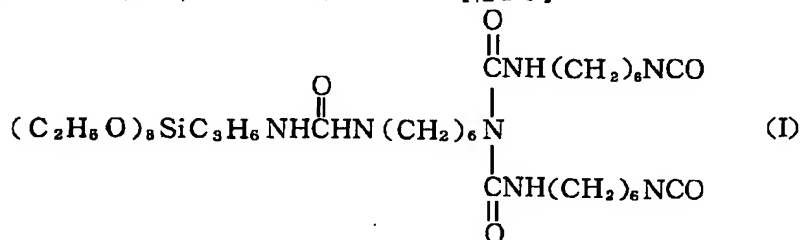
13

の赤外吸収スペクトルには水酸基の吸収は認められず、又、ピリジン法(JISK-0070 2.5)による定量によっても水酸基は確認されなかった。次にイソシアネート基を有するシランカップリング剤 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NCO]$  8部を加え、80℃で8時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを確認した後、固型分濃度を35%に調整して第2の樹脂溶液を得た。この溶液は330 dPa・s (25℃)の粘度を有していた。

【0041】実施例2 (分子末端型加水分解性シリル基—第3級アミノ基含有ポリウレタ樹脂の製造例)

反応容器中で71部の水素添加MDIを200部のジメチルホルムアミドに溶解し、内温を20℃に保ち、よく攪拌しながら、50部のジメチルホルムアミドに溶解したポリエチレンオキサジジン(「ジェファーミンED」：商品名；テキサコケミカル社製；分子量2,000) 150部を徐々に滴下し、滴下終了後50℃で1時間反応させた後、更に50部のメチルエチルケトンに溶解したメチルイミノビスプロピルアミン10部を徐々に滴下し、滴下終了後50℃で3時間反応させイソシアネート末端ポリウレタ樹脂を得た。

【0042】内温を再び20℃にして、50部のメチルエチルケトンに溶解した5.7部の1,4-ジアミノブ



【0045】(2) 分子末端・側鎖型加水分解性シリル基—第3級アミノ基含有ポリウレタ樹脂の製造

反応容器中で上記の粘稠液状生成物(I) 8部とトルエンジイソシアネート50部を200部のジメチルホルムアミドに溶解し、100部のメチルエチルケトンに溶解したポリエチレングリコール(分子量2,040) 150部を添加し、更に4部の1,3-ブチレングリコール及びN,N'-ジメチル-N',N'-ジヒドロキシエチル-1,3-ジアミノプロパン9部を添加し、60℃で6時間反応させてイソシアネート末端ポリウレタ樹脂を得た。

【0046】内温を20℃にして、50部のメチルエチルケトンに溶解した8部の1,4-ジアミノブタンを徐々に滴下し、滴下終了後同温度で1時間反応させた。更に100部のメチルエチルケトンに溶解した21部のγ-アミノプロピルトリエトキシシランを徐々に滴下して、30℃で1時間反応させイソシアネート基が消失していることを確認した後、固型分濃度を35%に調整し

14

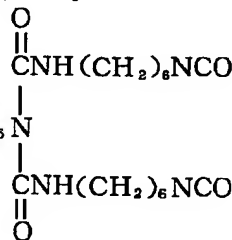
\*タンを徐々に滴下し、滴下終了後同温度で1時間反応させた。更に100部のメチルエチルケトンに溶解した28部のγ-アミノプロピルトリエトキシシランを徐々に滴下して、30℃で1時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを確認した後、固型分濃度を35%に調整して別の第2の樹脂溶液を得た。この溶液は270 dPa・s (25℃)の粘度を有していた。

【0043】実施例3 (分子末端・側鎖型加水分解性シリル基—第3級アミノ基含有ポリウレタ樹脂の製造例)

(1) イソシアネート末端シランカップリング剤の製造 反応容器内のヘキサメチレンジイソシアネートと水との付加物(「ジュラネート24A-100」：商品名；旭化成製、NCO%=23.5) 270部を25℃でよく攪拌しながら、この中にγ-アミノプロピルトリエトキシシラン111部を徐々に滴下して反応させ、無色透明で粘稠液状生成物(I)を得た。得られた生成物は、遊離のイソシアネート基は10.5%(理論値(100%反応した場合に化学両論的に生成する反応物中の該基の量)：11.2%)であり、理論的には下記構造と思われる。

【0044】

【化18】



て更に別の第2の樹脂溶液を得た。この溶液は300 dPa・s (25℃)の粘度を有していた。

【0047】比較例1

実施例1の処方、N-メチルジエタノールアミン及びイソシアネート基を有するシランカップリング剤を使用しない他は実施例1と同じ材料と処方によりポリウレタ樹脂溶液を得た。この溶液は固型分35%で、350 dPa・s (25℃)の粘度を有していた。

【0048】比較例2

実施例2の処方、メチルイミノビスプロピルアミン及びγ-アミノプロピルトリエトキシシランを使用しない他は実施例2と同じ材料と処方によりポリウレタ樹脂溶液を得た。この溶液は固型分35%で380 dPa・s (25℃)の粘度を有していた。

【0049】比較例3

実施例3の処方、イソシアネート末端シランカップリング剤とγ-アミノプロピルトリエトキシシランを使用しない他は実施例3と同じ材料と処方によりポリウレタ樹脂溶液を得た。この溶液は固型分35



15

%で220 dPa・s (25℃) の粘度を有してた。

【0050】比較例4

鹸化度98.5%のポリビニルアルコール（重合度550）の5%水溶液を調製した。

【0051】以上で得られた実施例1～3及び比較例1\*

16

\*～3の各樹脂の重量平均分子量、加水分解性シリル基の当量及び第3級アミノ基の当量は下記表1の通りであった。

【0052】

【表1】表1

	重量平均分子量	シリル基の当量	第3級アミノ基の当量
実施例1	85,000	0.07 eq/g	0.5 eq/g
実施例2	72,000	0.3 eq/g	0.3 eq/g
実施例3	82,000	0.3 eq/g	0.4 eq/g
比較例1	86,000	0	0
比較例2	91,000	0	0
比較例3	68,000	0	0

【0053】インクジェット用受像層への応用

実施例1～3及び比較例1～4で得られた樹脂溶液を100μmのPETフィルムに乾燥後の厚みが20μmとなるように塗工し、透明シートを作製し、カラーインクジェットプリンター（セイコーエプソン社；PM-750C）で印字記録を行い、以下の項目の評価を行って後記表2の結果を得た。

【0054】「耐ブロッキング性」樹脂コーティング面に未処理PETフィルムを、荷重0.29Mpa、温度40℃で1日放置後のブロッキング性の評価を行った。

○・・・ブロッキング性なし。

△・・・ややブロッキング性あり。

×・・・ブロッキング性あり。

【0055】「プリンター搬送性」インクジェットプリンターでの印字記録の際のプリンター搬送性を評価した。

○・・・搬送性良好。

※△・・・わずかに異音を生じる。

×・・・搬送性不良。

20 【0056】「発色鮮明性」インクジェットプリンターでカラー画像を印字後、得られたカラー画像の発色鮮明性について目視により観察した。

○・・・良い。

△・・・普通。

×・・・悪い。

【0057】「印字画像の耐水性」インクジェットプリンターでカラー印字後、記録シートを水中に漬け（20℃、24時間）、その後室温で乾燥した際の記録画像の滲み、発色の変化を目視により観察した。

30 ○・・・変化なし。

△・・・変色が認められる。

×・・・完全に溶解してなくなる。

【0058】

※ 【表2】表2

評価項目	実 施 例			比 較 例			
	1	2	3	1	2	3	4
耐ブロッキング性	○	○	○	×	△	×	○
プリンター搬送性	○	○	○	△	△	×	○
発色鮮明性	○	○	○	○	○	○	○
印字画像の耐水性	○	○	○	×	×	×	×

【0059】防曇・帯電防止塗料への応用

比較例5

比較例1で得られた樹脂に、非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル；日本油脂（株）製）を固形分重量比で95：5に混合した。

比較例6

ポリビニルブチラール（重合度700、積水化学（株）製）100部、トリオクチルフォスフェート50部及びポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル（リン酸エステル系界面活性剤、第一工業製薬（株）製）3部をエタノール400部に混合溶解した。

50 【0060】実施例1～3及び比較例1、5及び6で得

17

られた樹脂溶液を、透明なアクリル樹脂板に刷毛塗りして試料板とし、防曇性及び帯電防止性の評価を行って後記表 3 の結果を得た。

「防曇性」沸騰水浴上、5 c m のところに試料板をセットして 5 0 ° C の水蒸気に 1 0 分間曝した時の試料板の曇りを評価した。

○・・・曇りなし。

△・・・部分的に曇り。

×・・・曇り。

【0061】「耐水性」沸騰水浴上、5 c m のところに試料板をセットして 5 0 ° C の水蒸気に 1 0 分間曝した時 \*

18

\*の試料板の状態を評価した。

○・・・変化なし。

△・・・少し状態の変化あり。

×・・・塗膜の剥離又は溶解が生じた。

【0062】「帯電防止性」ダストチェンバーテストにより帯電カーボンの付着性を評価した。

○・・・カーボンの付着なし。

△・・・一部カーボンの付着あり。

×・・・カーボン付着あり。

【0063】

【表 3】表 3

評価項目	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	5	6
防曇性	○	○	○	×	×	△
耐水性	○	○	○	×	×	△
帯電防止性	○	○	○	○	△	○

【0064】

【発明の効果】上記のように、本発明で得られる親水性ポリウレタン樹脂は、各種素材に対する接着性に優れ、且つ吸水性、防曇性、透明性、可撓性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性に優れ、インクジ

ェット受像シートの受像層用コーティング剤として、各種フィルムの防曇性の塗料として、内装用樹脂製壁紙の結露防止用表面処理剤として、吸水性の衣料用コーティング剤として、合成皮革用材料として非常に有用である効果を与える。